

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3523404号

(P3523404)

(45)発行日 平成16年4月26日 (2004. 4. 26)

(24)登録日 平成16年2月20日 (2004. 2. 20)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 8 J 9/00  
// C 0 8 L 23:04  
23:10

識別記号

C E S

F I

C 0 8 J 9/00  
C 0 8 L 23:04  
23:10

C E S A

23:10

請求項の数1(全5頁)

(21)出願番号 特願平8-10457

(22)出願日 平成8年1月24日 (1996. 1. 24)

(65)公開番号 特開平9-255804

(43)公開日 平成9年9月30日 (1997. 9. 30)

審査請求日 平成14年4月26日 (2002. 4. 26)

(31)優先権主張番号 特願平8-5984

(32)優先日 平成8年1月17日 (1996. 1. 17)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(73)特許権者 000003182

株式会社トクヤマ

山口県周南市御影町1番1号

(72)発明者 高田 邦章

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社

トクヤマ内

審査官 内田 靖恵

(56)参考文献 特開 平6-64038 (J P, A)

特開 昭50-148479 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

C08J 9/00

C08L 23/04 - 23/10

(54)【発明の名称】 微多孔性膜の製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリプロピレン90～10重量%とポリエチレン10～90重量%とからなる樹脂成分、及び該樹脂成分100重量部に対し0.01～3重量部のβ結晶型核剤からなる樹脂組成物を、該樹脂組成物中のポリプロピレン成分の結晶相が実質的にβ結晶相である膜状物に溶融成形し、次いで該膜状物を60～135℃の温度で延伸することを特徴とする微多孔性膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、無機物を含有しないポリオレフィン系の微多孔性膜に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、気体や液体の精密な濾過、電池のセパレーター等の分離を必要とする用途に、通気性を有

2

する微多孔性膜が多く使用されている。こうした微多孔性膜の簡便な製造方法として、ポリプロピレンに、炭酸カルシウム、酸化珪素、硫酸バリウム等の無機充填剤粒子を混練し製膜した後、延伸し微多孔化する方法が知られている。しかしながら、かかる方法により得られる微多孔性膜は、廃棄時に燃焼すると灰分が残存し、また、無機充填剤粒子のポリオレフィンとの相溶性の低さから、製造中や使用中に該無機充填剤粒子が塵埃となって脱落するという問題があった。

10

【0003】そのため、こうした無機充填剤粒子を含有しない微多孔性膜を簡便に製造することが望まれております、例えば特公平7-5780号公報には、ポリプロピレン、該ポリプロピレンより溶融結晶化温度の高い樹脂及びβ結晶型核剤からなるポリプロピレン組成物からなる膜状物を延伸することにより、良好な通気性を有する

微多孔性膜を得ることが記載されている。そして該公報では、上記膜状物の延伸温度として、135～150℃を具体的に示している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記公報には、ポリプロピレンに混合する樹脂として、ポリプロピレンより溶融結晶化温度の低い樹脂を用いた場合には、延伸時に膜が良好に微多孔化しないことが記載されている。そして、この公報の比較例には、該ポリプロピレンより溶融結晶化温度の低い樹脂としてポリエチレンを用い、140℃の延伸温度で上記方法を実施しても、膜は全く微多孔化しないことが示されている。

【0005】ところで、ポリエチレンは、一般的に、前記公報に示されているポリ4-メチルベンテン-1等のポリプロピレンより溶融結晶化温度の高い樹脂と比較して、より汎用性の高い樹脂といえ、かかるポリエチレンを用いて、良好な微多孔性膜が得られれば、産業上極めて有用である。

【0006】こうした背景にあって、本発明は、上記ポリエチレンをポリプロピレンに配合する態様において、良好な微多孔性膜を得ることを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題に鑑み、鋭意研究を続けてきた。その結果、ポリエチレン及び $\beta$ 結晶型核剤を用い、膜状物を特定の延伸温度で延伸する方法により、上記の課題が解決できることを見いだし本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、ポリプロピレン90～10重量%とポリエチレン10～90重量%とからなる樹脂成分、及び該樹脂成分100重量部に対し0.01～3重量部の $\beta$ 結晶型核剤からなる樹脂組成物を、該樹脂組成物中のポリプロピレン成分の結晶相が実質的に $\beta$ 結晶相である膜状物に溶融成形し、次いで該膜状物を60～135℃の温度で延伸することを特徴とする微多孔性膜の製造方法である。

【0009】本発明においてポリプロピレンは、プロピレンの単独重合体、あるいはエチレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン等の炭素数2～10の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体等が挙げられる。ここで、上記プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体において、 $\alpha$ -オレフィンの共重合量は、特に制限されるものではないが、10重量%以下であるのが好ましい。これらの樹脂のメルトフローインデックス(230℃)として0.1～50g/10分が好ましい。

【0010】また、本発明においてポリエチレンは、エチレンの単独重合体、あるいはプロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン等の炭素数3～10の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体等が挙げられる。ここで、上記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体において、 $\alpha$ -オレフィンの共重合量は、特に制限されるものではないが、10重量%

以下であるのが好ましい。具体的には、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン等が挙げられる。これらのポリエチレンは、密度が0.90～0.97g/cm<sup>3</sup>のものが好適である。

【0011】さらに、本発明においてポリエチレンは、ポリプロピレンと同じ230℃で測定したメルトフローインデックスが0.02～50g/10分のものが好ましい。そして、特に、このメルトフローインデックスが前記ポリプロピレンのかかる値に対して0.2～5の範囲であるものを用いるのが良好な通気性の微多孔性膜を得る上で好適である。

【0012】本発明では、微多孔性膜の素材樹脂成分として、上記ポリプロピレンとポリエチレンとからなる組成物を使用する。それにより、膜中にポリエチレンの結晶が分散することとポリプロピレン成分の結晶相が実質的に $\beta$ 結晶相からなることが相乗的に作用しあって、後述する条件での延伸により膜状物は良好に微多孔化する。また、ポリエチレンとして、メルトフローインデックスが0.02～15g/10分のものを用いた場合には、優れた衝撃強度を有する微多孔性膜を得る効果も発揮され好適である。

【0013】なお、本発明において、ポリエチレンの配合割合は、10～90重量%、好適には10～80重量%である。ここで、ポリエチレンの配合割合が10重量%より小さい時、微多孔が膜に多数生成せず通気性に劣る微多孔性膜となる。一方、この配合割合が90重量%より大きい時、微多孔が膜に多数生成しなくなる。

【0014】さらに、本発明では、上記樹脂成分の他に $\beta$ 結晶型核剤を使用する。この $\beta$ 結晶型核剤は、公知のものが特に制限なく使用できるが、好適にはキナクリドン、キナクリドンキノン、イソインドキノン、フタロシアニン、インジゴドルブラウンIRRD、インジゴゾルレッドバイオレットIRH、チバチンオレンジHR、インジゴゾルピンクIR、チバチンブルー2B、インジゴゾルゴールデンイエローIGK、インジゴゾルグレイIBL等の顔料、安息香酸ナトリウム、コハク酸マグネシウム、フタル酸マグネシウム、テレフタル酸マグネシウム、イソフタル酸マグネシウム、1,2-ヒドロキシテアリン酸ナトリウム等のカルボン酸のアルカリ又はアルカリ土類金属塩、ベンゼンスルfonyl酸ナトリウム、ナフタリンスルfonyl酸ナトリウム等の芳香族スルfonyl酸系化合物、N,N'-ジフェニルヘキサンジアミド、N,N'-ジシクロヘキシルテレフタルアミド、N,N'-ジシクロヘキシル-2,6-ナフタレンカルボキシルアミド、N,N'-ジシクロヘキサンカルボニル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジベンゾイル-1,5-ジアミノナフタレン、N,N'-ジベンゾイル-1,4-ジアミノシクロヘキサン、N,N-ジシクロヘキサンカルボニル-1,4-ジアミノシクロヘキサ

ン、N-シクロヘキシル-4-(N-シクロヘキサンカルボニルアミノ)ベンズアミド、N-フェニル-5-(N-ベンゾイルアミノ)ペンタンアミド等の芳香族アミド化合物等が挙げられる。

【0015】本発明において、上記 $\beta$ 結晶型核剤の配合割合は、ポリプロピレンとポリエチレンとからなる樹脂成分100重量部に対して0.01~3重量部、好適には0.05~2重量部である。ここで、 $\beta$ 結晶型核剤樹脂の配合割合が0.01重量部より小さい時、 $\beta$ 結晶が成長し難くなる。一方、この配合割合が3重量部より大きい場合 $\beta$ 結晶型核剤の樹脂中での分散が不良になる。

【0016】なお、以上の樹脂組成物には、必要に応じて、フェノール系、イオウ系酸化防止剤、脱塩酸剤、滑剤、着色剤、界面活性剤、帯電防止剤、難燃防止剤等の添加剤を配合することが好ましい。その配合量は、樹脂組成物100重量部に対して0.01~2重量部が好適である。

【0017】本発明では、以上の樹脂組成物を用いてポリプロピレン成分の結晶相が実質的に $\beta$ 結晶相である膜状物に溶融成形することが大切である。溶融成形法としては、如何なる方法で行っても良い。まず、各成分の混合は、ヘンシェルミキサー、タンブラー式ブレンダー、Vブレンダー、リボンミキサー等で行うのが好ましい。なお、混合温度としては、通常、室温~100°C、装置の回転速度としては、通常、500~2000 rpm、混合時間としては、通常、1~20分間から採択される。こうして得られた樹脂組成物は、押出機で造粒され、Tダイ或いはインフレーションフィルム成形機付きの押出成形機等で成膜される。ここで、上記造粒時や成膜時における樹脂温度は、通常、180~260°Cから採択される。なお、膜状物の厚みは、通常10~500 μmが採択される。

【0018】通常、上記の方法で得られた膜状物は、ポリプロピレン成分の結晶構造において十分に $\beta$ 結晶が成長していないため、本発明では、上記膜状物に $\beta$ 結晶を成長させる処理を施すのが一般的である。この処理は、如何なる方法で実施しても良いが、膜の製造工程上から押出機より溶融状態で吐出してくる膜状物を、急速冷却させず、 $\beta$ 結晶の融点以下の特定温度のロールに接触させて結晶を成長させることが好ましい。その温度として室温~160°C、特に60~150°Cが好適である。

【0019】本発明では、この膜状物におけるポリプロピレン成分の結晶相が上記の如く実質的に $\beta$ 結晶相で構成されていることが重要である。それにより、該膜状物は延伸した際に良好に微多孔化し、高い空隙率と良好な通気性を有する優れた微多孔性膜を製造することが可能になる。ここで、本発明の微多孔性膜を製造するには、ポリプロピレン成分の結晶相が $\beta$ 結晶で主に占められていれば、多少の $\alpha$ 結晶が含まれていても良い。好適には、下記のX線回折で測定されるK値

$$K \text{ 値} = H_{300} / (H_{300} + H_{110} + H_{040} + H_{130})$$

{ $H_{300}$  は $\beta$ 結晶に基づくピークの高さであり、 $H_{110}$ 、 $H_{040}$ 、 $H_{130}$  は $\alpha$ 結晶に基づくピークの高さである} が0.7以上、さらに好ましくは0.8~0.98であるのが望ましい。

【0020】次いで、本発明では、上記の膜状物を延伸して、微多孔化させる。その際、延伸温度は、60~135°C、好適には60~130°Cとする必要である。かかる延伸温度が135°Cより高かった場合、この延伸温度が、140~145°C程度にあるポリプロピレンの $\beta$ 結晶の融点に近接しすぎたり、該温度を越えてしまい、延伸時に熱により $\beta$ 結晶が $\alpha$ 結晶にすぐに変化して膜が良好に微多孔化しなくなる。また、延伸温度が60°Cより低いと、効率的に延伸を行えなくなる。本発明において、上記延伸温度は、用いるポリエチレンの融点以下とするのがより好ましい。それにより、得られる微多孔性膜は、最も良好に微多孔化したものとなる。なお、こうした延伸を施すことにより膜中のポリプロピレン成分の結晶構造は、通常、前記 $\beta$ 結晶相から $\alpha$ 結晶相に結晶転換する。

【0021】ここで、延伸は、ロール延伸機、テンターレンジ等により一軸あるいは二軸に逐次、または同時に延伸して実施することが好ましい。延伸倍率は面積倍率で1.1~3.0倍が可能であるが、過度に延伸すると膜が破断する恐れがあるため1.2~1.6倍が好適である。

【0022】なお、本発明において、微多孔性膜は、単層だけでなく、本発明の樹脂組成物において組成の異なるものや、他の微多孔性膜が積層された複層構造のものであっても良い。

【0023】

【発明の効果】本発明によれば、簡便な手段で無機物を含有せず、より汎用性の高い樹脂であるポリエチレンを用いて、高い空隙率と優れた通気性を有する微多孔性膜が得られる。

【0024】従って、本発明で得られる微多孔性膜は、気体や液体の精密な濾過、電池のセパレーター等の分離を必要とする用途に最適である。また、除湿剤、脱酸素剤、ケミカルカイロ等の各種包材、おむつ、ナプキン、ベッドシーツ、湿布薬、貼り薬等の衛生用品、簡易雨具、簡易作業服、手袋等の衣料、防水シート、防風シート等の建築用、農業用マルチシート等に良好に使用される。

【0025】

【実施例】以下、本発明を更に具体的に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0026】なお、実施例及び比較例に示す微多孔性膜の物性は下記の方法により測定した。

【0027】(1) K値の測定はX線回折装置を用いて

測定した。

【0028】(2) 気体の通気性 (sec/100c  
c) は JIS P 8117 に準じて、ガーレ透気度を  
王研式透気度試験装置により測定した。

【0029】(3) 最大細孔径 (D<sub>max</sub>、μm) は J  
IS K 3832 に準じて測定した。

【0030】(4) 空隙率 (%) は比重法により測定し  
た。

【0031】(5) 透湿率 (g · H<sub>2</sub>O/m<sup>2</sup> · 24h  
r) は 40°C、相対湿度 90% で測定した。

【0032】(6) 衝撃強度は JIS P 8134 に準  
じて測定した。

【0033】(7) メルトフローインデックス (MFI  
I) はポリプロピレン、ポリエチレンとも 230°C で測  
定した。

【0034】本発明で用いたポリプロピレン、ポリエチ  
レン及び核剤は以下の通りである。 ( ) 内は実施例の  
表中に示す樹脂の記号を表す。

【0035】1) ポリプロピレン

・ (A) : 0.910 g/cm<sup>3</sup> の密度を有し、MFI  
が 0.9 g/10 分、融点 166°C のもの ((株) トク  
ヤマ製)

・ (B) : 0.900 g/cm<sup>3</sup> の密度を有し、MFI  
が 2.5 g/10 分、融点 163°C、エチレン含有量  
4.7 重量% のもの ((株) トクヤマ製)

・ (C) : 0.900 g/cm<sup>3</sup> の密度を有し、MFI  
が 7.0 g/10 分、融点 166°C のもの ((株) トク  
ヤマ製)。

【0036】2) ポリエチレン

・ (A) : 0.958 g/cm<sup>3</sup> の密度を有し、MFI  
が 1.3 g/10 分、融点 130°C の高密度ポリエチレン  
「三菱ポリエチ BU007U」 (三菱化学製)

・ (B) : 0.963 g/cm<sup>3</sup> の密度を有し、MFI  
が 0.4 g/10 分、融点 131°C の高密度ポリエチレン  
「三菱ポリエチ BT002」 (三菱化学製)

・ (C) : 0.963 g/cm<sup>3</sup> の密度を有し、MFI  
が 10 g/10 分、融点 136°C の高密度ポリエチレン  
「UP ポリエチレン-HD-4010」 (東ソー製)

・ (D) : 0.920 g/cm<sup>3</sup> の密度を有し、MFI

が 3.8 g/10 分、融点 120°C の直鎖状低密度ポリ  
エチレン「ウルトラゼックス 2022L」 (三井石油化  
学工業製)。

【0037】3) 核剤

β結晶型

- ・ (A) : N、N' 一ジフェニルヘキサンジアミド
- ・ (B) : N、N' 一ジシクロヘキシル-2, 6-ナフ  
タレンジカルボキシリシアミド
- ・ (C) : キナクリドン
- ・ (D) : キナクリドンキノン

α結晶型

- ・ (E) : ジメチルジベンジリデンソルビトール

実施例 1 ~ 11、比較例 1 ~ 5

表 1 に示すように、ポリプロピレン、ポリエチレン、核  
剤、2, 6-ジターシャリーブチル-4-メチルフェノ  
ール (樹脂成分 100 重量部に対して 0.1 重量部)、  
ジラウリルチオプロピオネート (樹脂成分 100 重量部  
に対して 0.1 重量部)、ステアリン酸カルシウム (樹  
脂成分 100 重量部に対して 0.1 重量部) をヘンシェ  
ルミキサーで 5 分間混練した後、240°C で L/D 24  
の二軸押出機を用いて押出し、ペレット状に切断した。  
このペレットを、スクリュ径 40 mm、L/D 24 の押  
出機に取り付けたリップ間隙 1 mm の T ダイより 240  
°C で押出、高温の油が循環し表 1 に示した表面温度である  
直径 200 mm のロールに接触させ、5 m/分で引き  
取ってフィルムを得た。そのフィルムの K 値を X 線回折  
法により測定し、α 結晶と β 結晶中の β 結晶の割合を測  
定した。次いで、このフィルムを M/D、T/D 方向に延伸  
した。その微多孔性膜の膜厚、ガーレ透気度、最大孔径  
(D<sub>max</sub>)、空隙率、透湿率の測定値を表 2 に示す。

【0038】実施例 12

実施例 2 で用いた樹脂組成物製の厚さ 30 μm の基層の  
両外層に、実施例 1 の樹脂組成物よりなるフィルムを押  
出ラミネートした 3 層構造のフィルムを製造し、これを  
表 1 に示した条件で延伸し、微多孔性膜を得た。この微  
多孔性膜の物性を表 2 に示した。

【0039】

【表 1】

表1

実施例	P P		P E		$\beta$ 結晶型核剤	ロール温度	K値
	種類	MFI 重量%	種類	MFI 重量%			
1	(A)	0.9	80	(A)	1.3	20	(A) 0.50
2	(A)	0.9	60	(A)	1.3	40	(A) 0.50
3	(A)	0.9	40	(B)	0.4	60	(A) 0.70
4	(A)	0.9	20	(B)	0.4	80	(A) 0.70
5	(B)	2.5	70	(A)	1.3	30	(B) 0.30
6	(B)	2.5	60	(A)	1.3	40	(B) 0.30
7	(C)	7.0	80	(C)	10	20	(B) 0.50
8	(C)	7.0	60	(C)	10	40	(B) 0.50
9	(B)	2.5	80	(D)	3.8	20	(C) 0.05
10	(B)	2.5	60	(D)	3.8	40	(D) 0.05
11	(B)	2.5	60	(D)	3.8	40	(D) 0.05
12	-	-	-	-	-	-	(A) 0.50
比較例							
1	(A)	0.9	80	(A)	1.3	20	(A) 0.50
2	(A)	0.9	80	(A)	1.3	20	(A) 0.50
3	(A)	0.9	100	-	-	-	(A) 0.50
4	-	-	-	(B)	0.4	100	(A) 0.50
5	(A)	0.9	80	(A)	1.3	20	(B) 0.5

\* : 樹脂成分 100 重量部に対する重量部

## 【0040】

\* \* 【表2】

表2

実施例	延伸温度 ℃	延伸倍率		膜厚 μm	ガーレ透気度 sec/100cc	D <sub>max</sub> μm	空隙率 %	透湿率 g·H <sub>2</sub> O/m <sup>2</sup> ·24hr	衝撃強度 J
		MD	TD						
1	100	2	3	41	2,100	0.5	32	4,100	6
2	100	3	3	22	600	1.0	40	5,300	6
3	125	2	2	42	4,500	0.3	25	3,300	7
4	125	2	2	40	5,100	0.2	24	2,700	8
5	100	3	3	21	1,500	0.6	30	4,400	6
6	100	3	3	20	1,100	0.7	27	4,700	7
7	90	2	2	44	2,300	0.4	29	4,000	8
8	90	4	2	31	1,200	0.6	31	4,600	8
9	80	2	2	45	2,100	0.5	28	4,100	6
10	80	2	2	35	500	1.1	41	5,900	6
11	125	2	2	33	1,900	0.5	29	3,800	6
12	100	2	2	40	4,900	0.3	25	3,100	6
比較例									
1	140	2	3	41	100,000	-	0	-	6
2	150	3	3	19	100,000	-	0	-	6
3	100	2	3	41	10,000	-	11	1,500	4
4	100	2	2	45	100,000	-	0	-	8
5	100	2	2	44	100,000	-	0	-	6

ガーレ透気度: sec/100cc、透湿率: g·H<sub>2</sub>O/m<sup>2</sup>·24hr